

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AB

(11)Publication number : 05-036412
(43)Date of publication of application : 12.02.1993

(51)Int. Cl. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

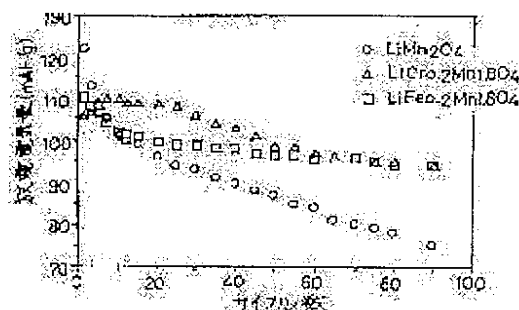
(21)Application number : 03-214583 (71)Applicant : SONY CORP
(22)Date of filing : 31.07.1991 (72)Inventor : AZUMA HIDETO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having high discharge capacity and being excellent in cycle characteristic.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery using lithium composite oxide as positive electrode active material, $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ are used as lithium composite oxide. The composition ratio of the $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and the $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ to be used is controlled, and also a heat treatment temperature is controlled during its synthesis process.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.11.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3198545

[Date of registration] 15.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-20318

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 21.12.2000

[Date of extinction of right]

<http://www19.ipdl.jpo.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAOHaWi3DA405036412P1.htm>

12/29/2003

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

JAPANESE

[JP,05-036412,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

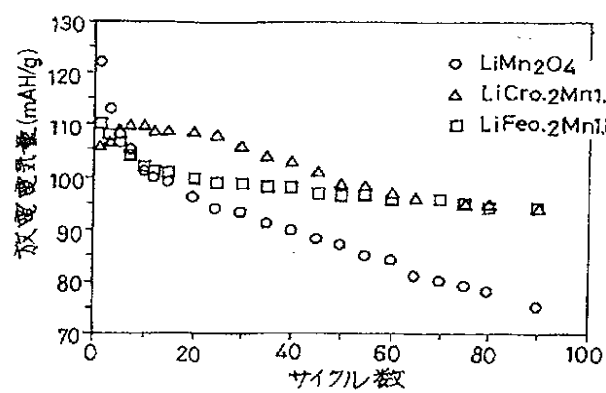
[Claim 1] A nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which said lithium multiple oxide is characterized by being $\text{LiAx Mn}_{2-x} \text{O}_4$ (however, Fe and Cr being kinds at least and A being $0.1 \leq x \leq 0.4$.) in a positive electrode which uses a lithium multiple oxide as positive active material, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery which comes to have nonaqueous electrolyte.

[Claim 2] a lithium multiple oxide -- $\text{LiFex Mn}_{2-x} \text{O}_4$ it is -- this -- $\text{LiFex Mn}_{2-x} \text{O}_4$ A nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by being obtained by heat-treating among air mixture which consists of a lithium compound, an iron compound, and a manganese compound at 650-degree-C or more heat treatment temperature of 800 degrees C or less.

[Claim 3] a lithium multiple oxide -- $\text{LiCrx Mn}_{2-x} \text{O}_4$ it is -- this -- $\text{LiCrx Mn}_{2-x} \text{O}_4$ A nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by being obtained by heat-treating among air mixture which consists of a lithium compound, a chromium compound, and a manganese compound at 650-degree-C or more heat treatment temperature of 850 degrees C or less.

[Claim 4] A nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 with which the above-mentioned negative electrode consists of a carbonaceous material.

[Translation done.]

Drawing selection ☒ Representative drawing

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium multiple oxide as positive active material about a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] While a camcorder/movie, a cellular phone, a laptop computer, etc. and new portable electronic equipment appear one after another and the small lightweight-ization is attained increasingly, what has a still higher energy density is increasingly called for also from the cell as a portable power supply for migration. Conventionally, as a rechargeable battery, although the rechargeable battery of aqueous solution systems, such as a lead cell and a nickel-cadmium battery, is generally in use and these cells show the outstanding cycle property, it cannot be said to be a thing satisfying enough in respect of an energy density etc., and there is a problem also from the position of environmental protection, and development of the rechargeable battery which can replace these cells is desired.

[0003] From such a condition, operating potential is high, as a rechargeable battery with which high energy density is obtained, a lithium multiple oxide constitutes a positive electrode and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses light metals, such as a lithium, for a negative electrode is proposed. However, in connection with the repeat of charge and discharge, gradually [a metal lithium etc.], it may deposit in the shape of a dendrite on a negative electrode, and may reach at a positive electrode, consequently a short circuit arises in the interior of a cell, and this nonaqueous electrolyte rechargeable battery has the defect that a good cycle property is not acquired.

[0004] Then, matter in which a dope and a dedope of a lithium are possible in order to solve the problem produced when such a metal lithium deposits in the shape of a dendrite, For example, using a carbonaceous material (carbon-lithium intercalation compound) as a negative electrode is proposed. That is, in the organic electrolysis liquid containing lithium salt, electrochemically, with the dedope dope of a lithium ion, a reversible oxidation reduction reaction is possible for the so-called carbon-lithium intercalation compound in which the lithium ion carried out the intercalation to a certain kind of carbon material, and since the oxidation-reduction potential is also the range of Abbreviation 0.02-1.0V, it can serve as excellent negative-electrode material of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery in combination with suitable positive-electrode material. Moreover, in this system, it is hard to produce a dendrite-like deposit of a lithium, and a good charge-and-discharge cycle property can be acquired.

[0005] By the way, in the above nonaqueous electrolyte rechargeable batteries, LiMn 2O₄ is conventionally used as a lithium multiple oxide used as positive active material. LiMn 2O₄ When the high potential of pair Li abbreviation 4V shown and it uses as a positive electrode of a lithium secondary battery by drawing out a lithium, a high energy density can be expected. (A jar NARUOBU electrochemical society, 137,769 (1990)) . And when a lithium is used for occlusion and the matter from which it is desorbed is used for a counter electrode like [when using it in this potential region / since a cell is started from charge] a carbonaceous material, even if it does not perform processing in which a lithium is added to a negative electrode before cell creation, the system which functions as a cell can be made.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if charge and discharge are actually performed by using LiMn 2O₄ as positive active material, in connection with the repeat of a charge-and-discharge cycle, discharge capacity will fall gradually, and a good charge-and-discharge cycle property will not be acquired. This is LiMn 2O₄. It is thought that it is for the crystal structure to change with insertion desorption of Li ion irreversible. Then, LiMn 2O₄ By making other elements dissolve, the attempt which is going to improve the reversibility of the crystal structure is made and it is LiMn 2O₄. The report (the 31st cell debates, two A16, Ito et al.) that it is effective making Co dissolve is carried out. However, LiMn 2O₄ which made Co dissolve When it is used as positive active material, the problem that sufficient

discharge capacity is not obtained arises.

[0007] Then, this invention is proposed in view of such the conventional actual condition, while being high energy density, it excels in a cycle property, and it aims at offering the nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which sufficient discharge capacity is obtained.

[0008]

[Means for Solving the Problem] LiMn_2O_4 which serves as positive active material as a result of this invention persons' repeating examination wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned object By replacing the one section of Mn which can be set by Fe or Cr, reversibility is improved and it came to acquire knowledge that a cycle property improves with discharge capacity maintained.

[0009] Based on such knowledge, a nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention is characterized by said lithium multiple oxide being $\text{LiAx Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (however, Fe and Cr being kinds at least and A being $0.1 \leq x \leq 0.4$), in a positive electrode which uses a lithium multiple oxide as positive active material, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery which comes to have nonaqueous electrolyte. moreover, a lithium multiple oxide -- $\text{LiFex Mn}_{2-x}\text{O}_4$ it is -- this -- $\text{LiFex Mn}_{2-x}\text{O}_4$ It is characterized by being obtained by heat-treating among air mixture which consists of a lithium compound, an iron compound, and a manganese compound at 650-degree-C or more heat treatment temperature of 800 degrees C or less. furthermore, a lithium multiple oxide -- $\text{LiCrX Mn}_{2-x}\text{O}_4$ it is -- this -- $\text{LiCrX Mn}_{2-x}\text{O}_4$ It is characterized by being obtained by heat-treating among air mixture which consists of a lithium compound, a chromium compound, and a manganese compound at 650-degree-C or more heat treatment temperature of 850 degrees C or less. Furthermore, the above-mentioned negative electrode consists of a carbonaceous material.

[0010] In order to make a cycle property good in this invention, it is LiMn_2O_4 as positive active material. The lithium multiple oxide 4 which replaced a part of Mn by Fe or Cr, for example, $\text{LiFex Mn}_{2-x}\text{O}_4$, and $\text{LiCrX Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Suppose that a lithium multiple oxide shown is used. $\text{LiFex Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and $\text{LiCrX Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Since crystal structure change by insertion desorption of Li ion is rich in reversibility, there is little property deterioration depended for carrying out by a charge-and-discharge cycle changing. Therefore, by using it as positive active material, it excelled, the thing of the cycle property of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be carried out, and, moreover, a high discharge capacity can be secured.

[0011] Here, the presentation ratio x of Fe and Cr needs to be 0.1-0.4, in order to maintain high discharge capacity, while improving reversibility. It is inadequate for improving reversibility, when the presentation ratio x is less than 0.1, and when the presentation ratio x exceeds 0.4, discharge capacity falls. In addition, in order to obtain better reversibility and high discharge capacity, as for the presentation ratio x, it is desirable that it is 0.2.

[0012] Above-mentioned $\text{LiFex Mn}_{2-x}\text{O}_4$ It is $\text{LiCrX Mn}_{2-x}\text{O}_4$ about mixture which consists of a lithium compound, an iron compound, and a manganese compound. It is obtained by heat-treating mixture which consists of a lithium compound, a chromium compound, and a manganese compound, respectively. Here, in order to consider as a lithium multiple oxide which can gain high discharge capacity while good reversibility is shown when it is used as positive active material, it sets to this invention, and heat treatment temperature in the case of heat treatment is $\text{LiFex Mn}_{2-x}\text{O}_4$. When obtaining, they are 650-800 degrees C and $\text{LiCrX Mn}_{2-x}\text{O}_4$. In obtaining, it sets it as 650-850 degrees C. When heat treatment temperature separates from the above-mentioned range, positive active material which demonstrates the above-mentioned property is not obtained.

[0013] As a carbonaceous material which serves as a negative electrode on the other hand, although each carbon material with which this kind of rechargeable battery is used is usable, a carbon material enumerated especially at the following is suitable.

[0014] It is the carbonaceous material which carbonizes an organic material by technique, such as baking, and is obtained [1st] first. As an organic material used as a start raw material, furan resin which consists of furfuryl alcohol or a homopolymer of a furfural, and a copolymer is suitable. Specifically, a polymer which consists of furfural + phenol, furfuryl alcohol + dimethylolurea, furfuryl alcohol, and FURIFURIRU alcoholic + formaldehyde and furfural + ketones is mentioned. A carbonaceous material which carbonized this furan resin is the spacing d002 of a field (002). It is 3.70Å or more, and in parallax thermal analysis (DTA) in the inside of an air current, it does not have an exothermic peak in 700 degrees C or more, but a property very good as negative-electrode material of a cell is shown. Or after introducing a functional group which contains oxygen in this, using a petroleum pitch of the H/C atomic ratios 0.6-0.8 as a raw material, giving the so-called oxygen bridge formation and considering as a precursor of 10 - 20 % of the weight of oxygen contents, a carbonaceous material calcinated and obtained is also suitable. Furthermore, a carbonaceous material which made the amount of dopes to a lithium big by adding phosphorus compounds or a boron compound in case said furan resin, petroleum pitch, etc. are carbonized is also usable.

[0015] As phosphorus compounds, a point which is the ease of dealing with it etc. although a salt of such oxo acid etc. is mentioned further to oxo acid of phosphorus, such as an oxide of Lynn, such as a phosphorus trioxide, a phosphorus tetroxide, and a phosphorus pentaoxide, and orthophosphoric acid (the so-called phosphoric acid), a metaphosphoric acid, polyphosphoric acid, and a phosphoric acid are suitable. An addition is converted into Lynn to these organic materials and a carbonaceous material at phosphorus compounds added in the case of carbonization of an organic material, and, as for a content of Lynn in 0.2 - 15 % of the weight, and a carbonaceous material, it is desirable to consider as 0.2 - 5.0 % of the weight.

[0016] As a boron compound, oxo acid of boron, such as an oxide of boron, such as diacid-ized 2 boron, 3 oxidation 2 boron (the so-called boron oxide), 3 oxidation 4 boron, and 5 oxidation 4 boron, alt.boron (the so-called boric acid) and metaboric acid, tetraboric acid, and hypoboric acid, its salt, etc. are mentioned. Each of these boron compounds can be added to the system of reaction accumulated in carbonization in the state of an aqueous solution. As for an addition of a boron compound added in the case of carbonization of an organic material, it is desirable to make a content of boron in 0.15 - 2.5 % of the weight and a carbonaceous material into 0.1 - 2.0 % of the weight by boron conversion to these organic materials and a carbonaceous material.

[0017] Moreover, if an electrolyte is dissolved in an organic solvent, each thing known from the former can also use nonaqueous electrolyte. therefore, as an organic solvent, ether, such as ester, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, and gamma-butyrolactone, and diethylether, a tetrahydrofuran, a substitute tetrahydrofuran, dioxolane, a pyran and its derivative, dimethoxyethane, diethoxy ethane, 3 substitute-2-oxazolidinone, such as 3-methyl-2-oxazolidinone, a sulfolane, a methyl sulfolane, an acetonitrile, propionitrile, etc. mention -- having -- these -- independent -- or it is used by two or more kinds, mixing. As an electrolyte, lithium perchlorate, hoe lithium fluoride, Lynn lithium fluoride, a chlorination ulmin acid lithium, lithium halide, a trifluoro methansulfonic acid lithium, etc. can be used.

[0018] [Function] LiMn 2O₄ currently conventionally used as positive active material If it is used as positive active material, discharge capacity will fall gradually by the repeat of a charge-and-discharge cycle. This is LiMn 2O₄. It is for the crystal structure to change with the repeats of insertion desorption of Li ion irreversible. On the other hand, LiFex Mn_{2-x} O₄ compounded at a predetermined heat treatment temperature while having the predetermined presentation ratio Or LiCr_x Mn_{2-x} O₄ The crystal structure change by insertion desorption of Li is rich in reversibility. Therefore, they are above-mentioned LiFex Mn_{2-x} O₄ and LiCr_x Mn_{2-x} O₄ as positive active material. If it is used, there will be little lowering of the discharge capacity by the repeat of a charge-and-discharge cycle, and a good cycle property will be attained. And LiFex Mn_{2-x} O₄ Or LiCr_x Mn_{2-x} O₄ When it considers as positive active material, initial discharge capacity is LiMn 2O₄. It is comparable as the case where it is used, and high discharge capacity is secured with a good cycle property.

[0019] [Example] Hereafter, the suitable example of this invention is explained based on an experimental result.

[0020] Example 1 this example is LiCr_x Mn_{2-x} O₄ as positive active material. It is the used example. Li₂ CO₃, Mn₂O₃, and Cr 2O₃ By the mole ratio which becomes 1:1.8:0.2, balance picking and after often mixing, 750 degrees C (commercial reagent) of powder are heated among air for 10 hours, and a presentation is LiCr_{0.2} Mn 1.8O₄. The lithium multiple oxide calculated was obtained. LiCr_{0.2} Mn 1.8O₄ used as this positive active material It mixed at a rate which serves as polytetrafluoroethylene used as the graphite and the binding material used as electric conduction material 85:10:5, and compression shaping was carried out and 65mg of this mixture was used as the sample electrode so that it might become a round shape with a diameter of 15.5mm with a nickel network charge collector. And this sample electrode and a polycarbonate: It is LiPF₆ to the non-aqueous solvent which it comes to mix at a rate that dimethoxyethane becomes 1:1. The coin cel was produced using the electrolytic solution made to contain at a rate which becomes one mol / 1, the polypropylene porous membrane used as SEPARATE, and the lithium metal used as a counter electrode.

[0021] Thus, to the produced coin cel, it charged to 4.3V by 1mA constant current, and the repeat deed and the charge-and-discharge cycle property were investigated for the charge-and-discharge cycle of making it discharge to 3V. The relation between the number of cycles and discharge quantity of electricity is shown in drawing 1.

[0022] Example 2 this example is LiFex Mn_{2-x} O₄ as positive active material. It is the used example. Li₂ CO₃, Mn₂O₃, and Fe 2O₃ Powder (commercial reagent) is mixed as **** by the mole ratio which becomes 1:1.8:0.2, 750 degrees C is heated among air for 10 hours, and it is LiFex Mn_{2-x} O₄. It obtained. This LiFex Mn_{2-x} O₄ Except using is positive active material, the coin cel was produced like the example 1 and the charge-and-discharge cycle property was investigated on the same conditions. The result is combined with drawing 1 and shown.

[0023] As example of comparison 1 comparison, it is LiMn 2O₄ as positive active material. It is the used example. Li₂CO₃ and Mn 2O₃ Powder (commercial reagent) is often mixed as **** by the mole ratio of 1:2, 850 degrees C is heated among air for 10 hours, and it is LiMn 2O₄. It obtained. This LiMn 2O₄ Except using, the coin cel was produced like the example 1 and the charge-and-discharge cycle property was investigated on the same conditions. The result is combined with drawing 1 and shown.

[0024] It is LiMn 2O₄ so that drawing 1 may be seen and understood. When it is used as positive active material, in connection with the repeat of a charge-and-discharge cycle, discharge quantity of electricity falls rapidly. On the other hand, LiFex Mn_{2-x} O₄ Or LiCr_x Mn_{2-x} O₄ In using it as positive active material, lowering of discharge quantity of electricity accompanying the repeat of a charge-and-discharge cycle is slight, and shows a good charge-and-discharge cycle property. Moreover, initial discharge capacity is also LiMn 2O₄. Compared with the case where it is used, it is only very slightly low, and a high value is shown.

[0025] It is the example which used the lithium multiple oxide which made Ti, Co, nickel, or Cu dissolve as positive active material as example of comparison 2 comparison. LiCO₃ and Mn 2O₃ Four kinds of 1:1.mole-ratio 8 mixture was prepared, TiO₂, Co 2O₃, NiO, and CuO were respectively mixed by the mole ratio of 0.2 into this mixture, it heated for 10 hours and 800 degrees C of various lithium multiple oxides were obtained. And except using these various lithium multiple oxides as positive active material, the coin cel was produced like the example 1 and the charge-and-discharge cycle property was investigated on the same conditions. The result is shown in drawing 2.

[0026] Although there is little discharge quantity of electricity deterioration accompanying a cycle when the lithium multiple oxide which made Co, Ti, nickel, or Cu dissolve is used from drawing 2, initial discharge capacity is LiFex Mn_{2-x} O₄. Or LiCr_x Mn_{2-x} O₄ It turns out that it is inferior compared with the case where it is used as positive active material. Therefore, in order to have obtained the cell which is excellent also in any of discharge capacity and a charge-and-discharge cycle property from the above result, as an element which makes a lithium multiple oxide dissolve, it turned out that Fe or Cr is suitable.

[0027] LiFex Mn_{2-x} O₄ and LiCr_x Mn_{2-x} O₄ Change the mole ratio of the raw material powder in the examination example 1 and example 2 of a presentation ratio, adjust mixture, and this mixture is received. the same conditions as an example 1 -- heat treatment -- carrying out -- LiCr_x Mn_{2-x} O₄ and LiFex Mn_{2-x} O₄ a formula -- setting -- x= 0.1, 0.2, and 0. -- the lithium multiple oxide of four kinds of each equivalent to 3 and 0.4 was obtained. And this lithium multiple oxide was used, various coin cels were produced, and the charge-and-discharge property was investigated like ****. LiCr_x Mn_{2-x} O₄ To drawing 3, it is LiFex Mn_{2-x} O₄ about the charge-and-discharge property of the used coin cel. The charge-and-discharge cycle property of the used coin cel is shown in drawing 4, respectively.

[0028] LiCr_x Mn_{2-x} O₄ whose presentation ratios of Cr are 0.1-0.4 when drawing 3 and drawing 4 are seen LiFex Mn_{2-x} O₄ whose coin cels and presentation ratios of Fe which were used are 0.1-0.4 Although each was excellent in a charge-and-discharge property and initial discharge capacity, when the presentation ratio of Cr and Fe was 0.2, it turned out especially that a good property is demonstrated.

[0029] Examination **** of heat treatment temperature, and LiCr_x Mn_{2-x} O₄ Heat treatment temperature at the time of compounding was examined. It is LiCr_{0.2} Mn 1.8O₄ like an example 1 except having set the heating temperature at the time of heat-treating the mixture of raw material powder as 600 degrees C, 650 degrees C, 700 degrees C, 800 degrees C, and 850 degrees C. It obtained. And LiCr_{0.2} Mn 1.8O₄ obtained by doing in this way It considered as positive active material, the coin cel was produced, and the charge-and-discharge cycle property was investigated like ****. The result is shown in drawing 5.

[0030] It is LiCr_x Mn_{2-x} O₄ so that drawing 5 may show. It sets on the cell used as positive active material, and is LiCr_x Mn_{2-x} O₄. Although there is no great difference, if the heat treatment temperature at the time of compounding separates from the temperature requirement at 700 degrees C - 800 degrees C, a property will fall. Therefore, this to LiCr_x Mn_{2-x} O₄ The heat treatment temperature at the time of compounding was understood that 650-850 degrees C is suitable practical.

[0031] Next, LiFex Mn_{2-x} O₄ Heat treatment temperature at the time of compounding was examined. It is LiFe_{0.2} Mn 1.8O₄ like an example 2 except having set the heating temperature at the time of heat-treating the mixture of raw material powder as 600 degrees C, 650 degrees C, 700 degrees C, 800 degrees C, and 850 degrees C. It obtained. And LiFe_{0.2} Mn 1.8O₄ obtained by doing in this way It considered as positive active material, the coin cel was produced, and the charge-and-discharge property was investigated like ****. The result is shown in drawing 6.

[0032] Drawing 6 to LiFex Mn_{2-x} O₄ It sets on the cell used as positive active material, and is LiFex Mn_{2-x} O₄. When the heat treatment temperature at the time of compounding was 650-750 degrees C, the most excellent property was shown and it turned out as a practical heat treatment temperature that 650-800 degrees C is suitable.

[0033] In addition, it is LiMn 2O₄ as a comparison. Also about the cell used as positive active material, it is LiMn 2O₄.

The heat treatment temperature at the time of compounding was changed with 750 degrees C, 800 degrees C, and 900 degrees C, the coin cell was produced, and the charge-and-discharge cycle property was investigated about each. The result is shown in drawing 7.

[0034] It is LiMn_2O_4 so that drawing 7 may show. LiMn_2O_4 compounded at which heat treatment temperature in the cell used as a positive electrode Even when it is used, sufficient charge-and-discharge cycle property is not acquired, but in this, when LiMn_2O_4 heat-treated and compounded at 850 degrees C is used, the best property is acquired. For this reason, LiMn_2O_4 In case it compounds, it will heat-treat for the purpose of 850 degrees C which is this optimal heat treatment temperature. However, as a processing temperature, it is high, since the range is moreover narrow, temperature control is difficult, and this optimal heat treatment temperature is LiMn_2O_4 . In the cell to be used, the problem of tending to change a property had arisen from this reason. It sets at such a point and they are $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$. When it sees, the optimal heat treatment temperature in the case of composition is LiMn_2O_4 . It compares, and it is low and a range is also wide. Therefore, $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ When using it, it turned out that above-mentioned inconvenience is also canceled and it becomes advantageous also in respect of manufacture management.

[0035]

[Effect of the Invention] So that clearly also from above-mentioned explanation in this invention A lithium multiple oxide is set to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery used as positive active material, and they are $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ as a lithium multiple oxide. While using it $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ to be used and $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ since a presentation ratio and heat treatment temperature are regulated -- a cycle property and discharge capacity -- the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which is excellent also in any can be obtained. Moreover, by using a carbonaceous material as a negative electrode, a cycle property improves further and it becomes possible to obtain a highly efficient nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] They are $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, and LiMn_2O_4 as positive active material. It is property drawing showing the charge-and-discharge property of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery at the time of using it.

[Drawing 2] It is property drawing showing the charge-and-discharge property of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery at the time of using the lithium multiple oxide which made Co, Ti, nickel, and Cu dissolve as positive active material, respectively.

[Drawing 3] $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ from which a presentation ratio differs as positive active material It is property drawing showing the charge-and-discharge property of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery at the time of using it.

[Drawing 4] $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ from which a presentation ratio differs as positive active material It is property drawing showing the charge-and-discharge property of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery at the time of using it.

[Drawing 5] $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ from which the heat treatment temperature in the case of composition differs as positive active material It is property drawing showing the charge-and-discharge property of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery at the time of using it.

[Drawing 6] $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ from which the heat treatment temperature in the case of composition differs as positive active material It is property drawing showing the charge-and-discharge property of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery at the time of using it.

[Drawing 7] LiMn_2O_4 from which the heat treatment temperature in the case of composition differs as positive active material It is property drawing showing the charge-and-discharge property of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery at the time of using it.

[Translation done.]

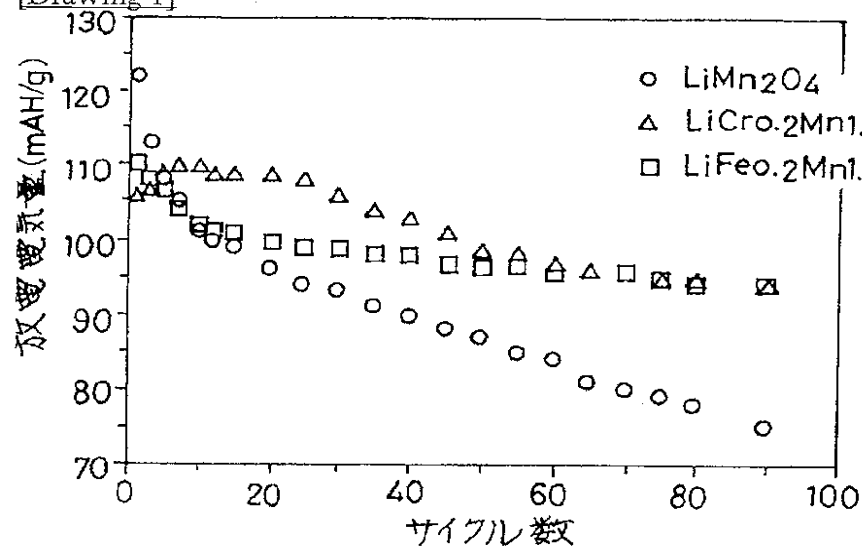
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

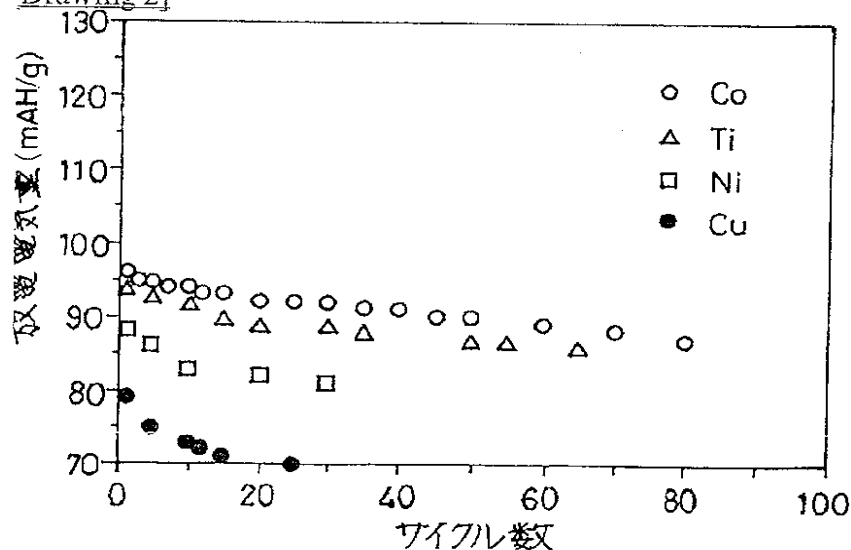
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

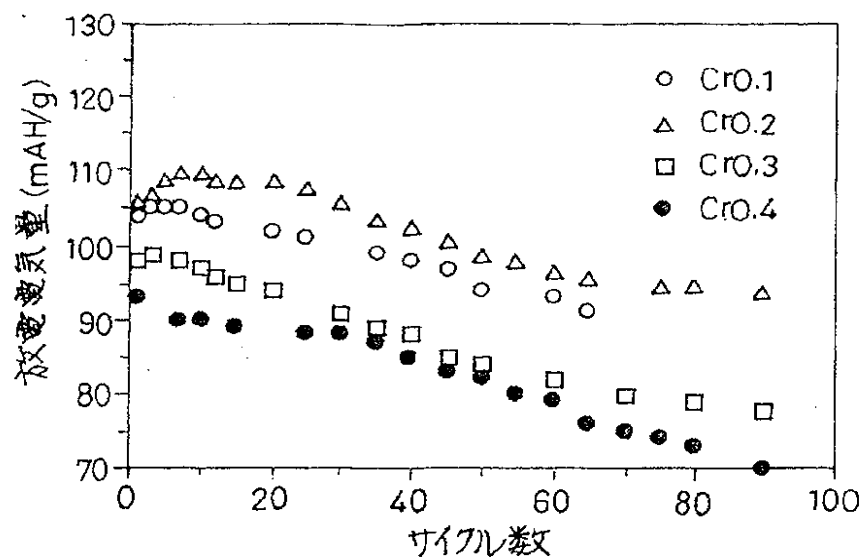
[Drawing 1]



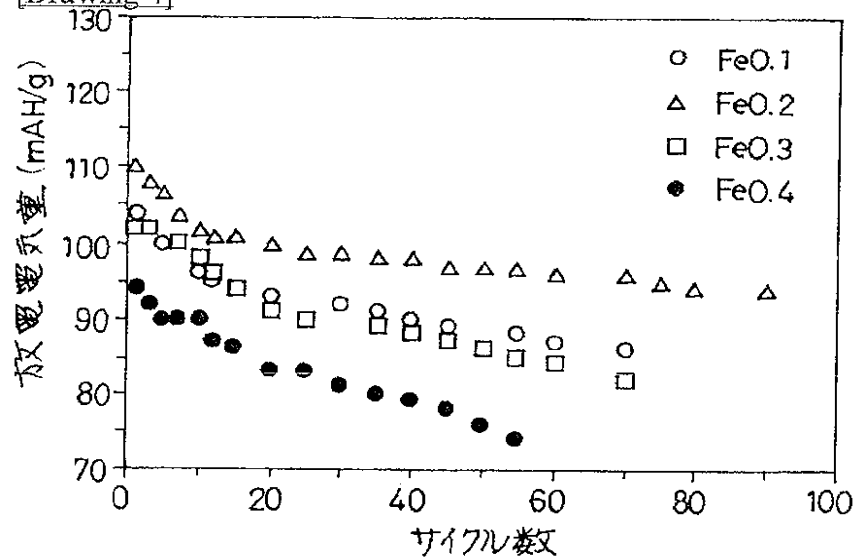
[Drawing 2]



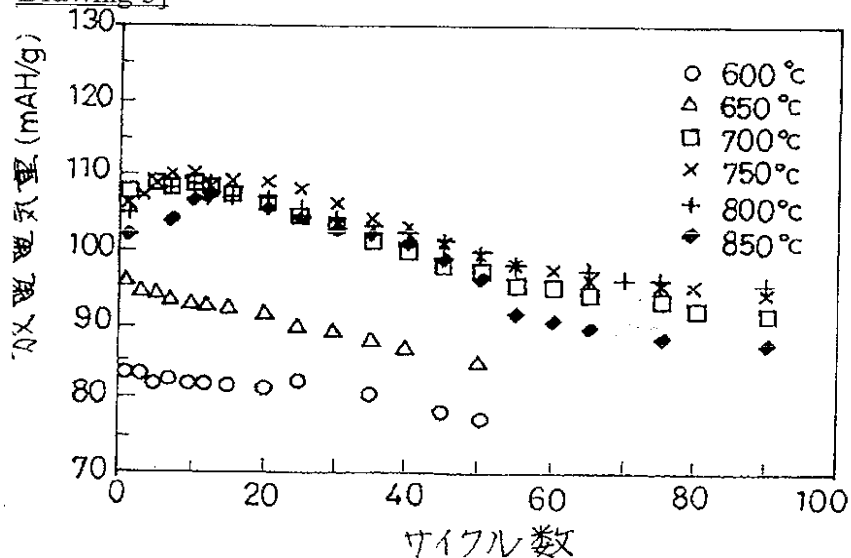
[Drawing 3]



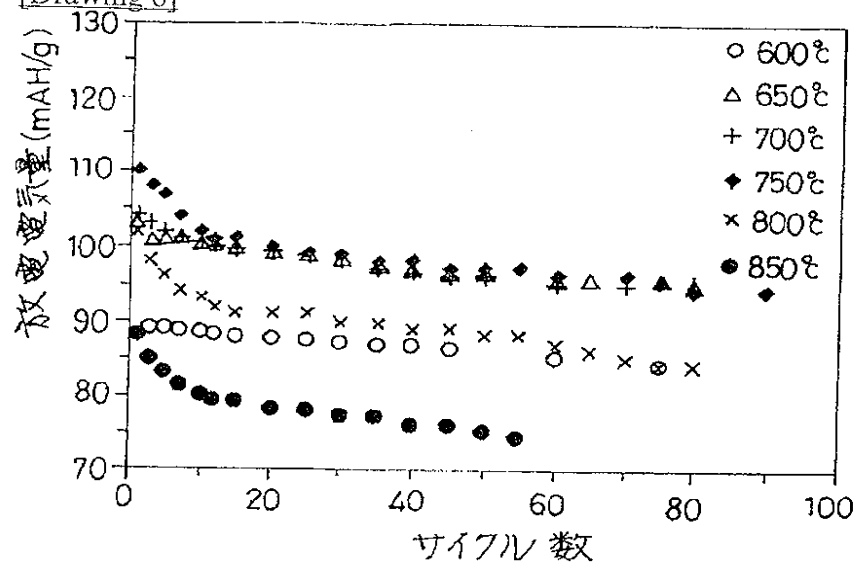
[Drawing 4]



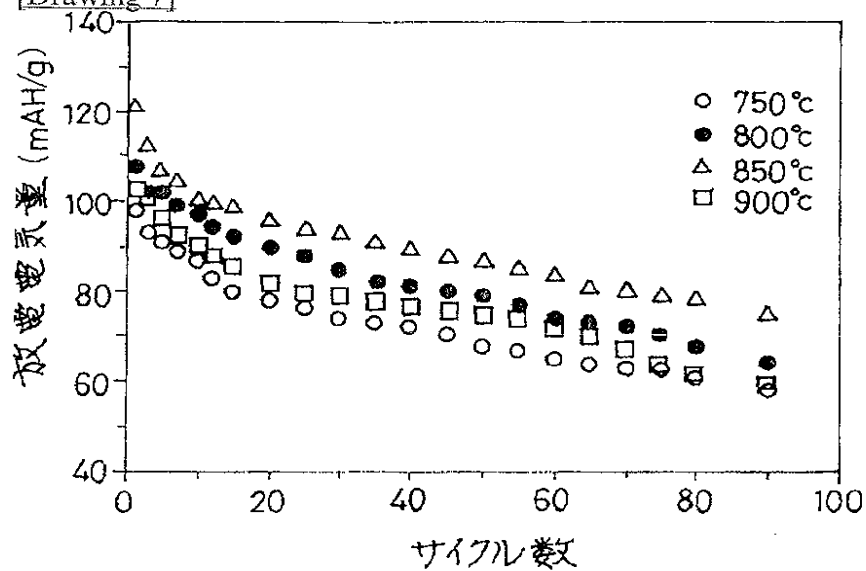
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-36412

(43) 公開日 平成5年 (1993) 2月12日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 4/58		8520-4K		
4/02	C	8939-4K		
10/40	Z	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-214583
(22) 出願日 平成3年 (1991) 7月31日

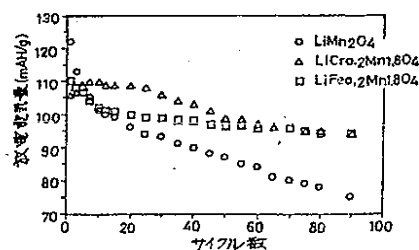
(71) 出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72) 発明者 東 秀人
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー
株式会社内
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外3名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】 リチウム複合酸化物を正極活物質に使用する非水電解液二次電池において、リチウム複合酸化物として $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用するとともに、使用する $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の組成比、合成の際の熱処理温度を規制する。

【効果】 高放電容量であるとともにサイクル特性に優れる非水電解液二次電池を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合酸化物を正極活物質とする正極と、負極と、非水電解液を備えてなる非水電解液二次電池において、前記リチウム複合酸化物が、 $\text{LiA}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ただし、AはFe、Crの少なくとも一種であり、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ である。）であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 リチウム複合酸化物が $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ であり、該 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、リチウム化合物、鉄化合物およびマンガン化合物よりなる混合物を、空气中、 650°C 以上 800°C 以下の熱処理温度で熱処理することによって得られたものであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 リチウム複合酸化物が $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ であり、該 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、リチウム化合物、クロム化合物およびマンガン化合物よりなる混合物を、空气中、 650°C 以上 850°C 以下の熱処理温度で熱処理することによって得られたものであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 上記負極が炭素質材料よりなる請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池に関し、特にリチウム複合酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等と新しいポータブル電子機器が次々に出現し、ますますその小型軽量化が図られる中、携帯可能な移動用電源としての電池に対しても、さらに高いエネルギー密度を有するものが求められるようになってきている。従来、二次電池としては、一般的に鉛電池、ニッケルカドミウム電池等の水溶液系の二次電池が主流であるが、これらの電池は優れたサイクル特性を示すものの、エネルギー密度等の点で十分に満足のいくものとは言えず、また環境保全の立場からも問題があり、これらの電池に代わり得る二次電池の開発が望まれている。

【0003】 このような状況から、作動電圧が高く、高エネルギー密度が得られる二次電池として、正極をリチウム複合酸化物により構成し、負極にリチウム等の軽金属を使用する非水電解液二次電池が提案されている。しかしながら、この非水電解液二次電池は、充放電の繰返しに伴って、金属リチウム等が徐々に負極上にデンドライト状に析出して正極に達する場合があります、その結果、電池内部において短絡が生じ、良好なサイクル特性が得られないといった欠点を有している。

【0004】 そこで、このような金属リチウムがデンド

ライト状に析出することによって生じる問題を解消するために、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な物質、たとえば炭素質材料（カーボン—リチウム層間化合物）を負極として使用することが提案されている。すなわち、ある種のカーボン材料にリチウムイオンがインターカレーションした、いわゆるカーボン—リチウム層間化合物は、リチウム塩を含む有機電解液中で、電気化学的にリチウムイオンの脱ドーブ・ドーブを伴って可逆的な酸化還元反応が可能であり、その酸化還元電位も約 $0.02 \sim 1.0\text{V}$ の範囲であるため、適当な正極材との組み合わせにおいて、非水電解液二次電池の優秀な負極材となり得る。また、この系においては、リチウムのデンドライト状析出が生じ難く、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0005】 ところで、上述のような非水電解液二次電池において、正極活物質となるリチウム複合酸化物としては、従来より、 LiMn_2O_4 が使用されている。 LiMn_2O_4 はリチウムを引き抜くことにより対Li約 4V の高電位を示し、リチウム二次電池の正極として用いた場合に高いエネルギー密度が期待できる。（ジャーナルオブエレクトロケミカルソサイエティ、137, 769 (1990)）。しかもこの電位域で使用する場合には、電池は充電から開始されるため、たとえば炭素質材料のようにリチウムを吸蔵、脱離する物質を対極に用いた場合には、電池作成前に負極にリチウムを添加するという処理を行わなくとも電池として機能するシステムを作ることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、 LiMn_2O_4 を正極活物質として、実際に充放電を行ってみると充放電サイクルの繰返しに伴って徐々に放電容量が低下し、良好な充放電サイクル特性が得られない。これは、 LiMn_2O_4 が、Liイオンの挿入脱離によって結晶構造が非可逆的に変化するためであると考えられている。そこで、 LiMn_2O_4 に他の元素を固溶させることにより、結晶構造の可逆性を改善しようとする試みがなされ、 LiMn_2O_4 にCoを固溶させることが有効であるという報告（第31回電池討論会、2A16、伊藤ら）がされている。しかしながら、Coを固溶させた LiMn_2O_4 を正極活物質として使用した場合、十分な放電容量が得られないといった問題が生じる。

【0007】 そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高エネルギー密度であるとともにサイクル特性に優れ、十分な放電容量が得られる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、正極活物質となる LiMn_2O_4 におけるMnの1部をFeまたは

Crで置き換えることにより、可逆性が改善され、放電容量を維持したままサイクル特性が向上するとの知見を得るに至った。

【0009】このような知見に基づいて本発明の非水電解液二次電池は、リチウム複合酸化物を正極活物質とする正極と、負極と、非水電解液を備えてなる非水電解液二次電池において、前記リチウム複合酸化物が、 $\text{LiA}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ただし、AはFe、Crの少なくとも一種であり、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ である。）であることを特徴とするものである。また、リチウム複合酸化物が $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ であり、該 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ は、リチウム化合物、鉄化合物およびマンガン化合物よりなる混合物を、空气中、 650°C 以上 800°C 以下の熱処理温度で熱処理することによって得られたものであることを特徴とするものである。さらに、リチウム複合酸化物が $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ であり、該 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、リチウム化合物、クロム化合物およびマンガン化合物よりなる混合物を、空气中、 650°C 以上 850°C 以下の熱処理温度で熱処理することによって得られたものであることを特徴とするものである。また、さらに、上記負極が炭素質材料よりなるものである。

【0010】本発明においては、サイクル特性を良好なものとするために、正極活物質として、 LiMn_2O_4 のMnの一部をFeまたはCrで置き換えたリチウム複合酸化物、たとえば $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ で示されるリチウム複合酸化物を使用することとする。 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、Liイオンの挿入脱離による結晶構造変化が可逆性に富んでいるため、充放電サイクルの繰替えしによる特性劣化が少ない。したがって、正極活物質として使用することにより、非水電解液二次電池のサイクル特性を優れたものすることができ、しかも高い放電容量が確保できる。

【0011】ここで、FeおよびCrの組成比xは、可逆性を改善するとともに高放電容量を維持するためには、 $0.1 \sim 0.4$ であることが必要である。組成比xが 0.1 未満である場合には、可逆性を改善するには不十分であり、組成比xが 0.4 を越える場合には、放電容量が低下する。なお、より良好な可逆性、高放電容量を得るためには、組成比xは 0.2 であることが望ましい。

【0012】上記 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ は、リチウム化合物、鉄化合物、マンガン化合物よりなる混合物を、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、リチウム化合物、クロム化合物、マンガン化合物よりなる混合物をそれぞれ熱処理することによって得られる。ここで、熱処理の際の熱処理温度は、正極活物質として使用したときに良好な可逆性を示すとともに高放電容量が獲得できるリチウム複合酸化物とするために、本発明においては、 LiFexM

$\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を得る場合には $650 \sim 800^\circ\text{C}$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を得る場合には $650 \sim 850^\circ\text{C}$ に設定する。熱処理温度が上記範囲をはずれた場合には、上記特性を発揮する正極活物質が得られない。

【0013】一方、負極となる炭素質材料としては、この種の二次電池の用いられるカーボン材料がいずれも使用可能であるが、特に以下に列挙されるカーボン材料が好適である。

【0014】先ず第1に、有機材料を焼成等の手法により炭素化して得られる炭素質材料である。出発原料となる有機材料としては、フルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂が好適である。具体的には、フルフラール+フェノール、フルフリルアルコール+ジメチロール尿素、フルフリルアルコール、フリフリルアルコール+ホルムアルデヒド、フルフラール+ケトン類等よりなる重合体が挙げられる。このフラン樹脂を炭素化した炭素質材料は、

(002)面の面間隔 d_{002} が 3.70\AA 以上であり、空気気流中での視差熱分析(DTA)において 700°C 以上に発熱ピークを持たず、電池の負極材として非常に良好な特性を示す。あるいは、原料としてH/C原子比 $0.6 \sim 0.8$ の石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を導入し、いわゆる酸素架橋を施して酸素含有量 $10 \sim 20$ 重量%の前駆体とした後、焼成して得られる炭素質材料も好適である。さらには、前記フラン樹脂や石油ピッチ等を炭素化する際にリン化合物、あるいはホウ素化合物を添加することで、リチウムに対するドーパ量を大きなものとした炭素質材料も使用可能である。

【0015】リン化合物としては、三酸化リン、四酸化リン、五酸化リン等のリンの酸化物や、オルトリン酸（いわゆるリン酸）、メタリン酸、ポリリン酸等のリンのオキソ酸、さらにはこれらのオキソ酸の塩等が挙げられるが、取り扱い易さ等の点からリン酸が好適である。有機材料の炭素化の際に添加されるリン化合物に添加量は、これら有機材料、炭素質材料に対してリンに換算して $0.2 \sim 15$ 重量%、また炭素質材料中のリンの含量は $0.2 \sim 5.0$ 重量%とすることが好ましい。

【0016】ホウ素化合物としては、二酸化二ホウ素、三酸化二ホウ素（いわゆる酸化ホウ素）、三酸化四ホウ素、五酸化四ホウ素等のホウ素の酸化物やオルトホウ素（いわゆるホウ酸）、メタホウ酸、四ホウ酸、次ホウ酸等のホウ素のオキソ酸及びその塩等が挙げられる。これらのホウ素化合物は、いずれも水溶液の状態に炭素化のための反応系に添加することができる。有機材料の炭素化の際に添加されるホウ素化合物の添加量は、これら有機材料、炭素質材料に対してホウ素換算で $0.15 \sim 2.5$ 重量%、また炭素質材料中のホウ素の含量は $0.1 \sim 2.0$ 重量%とすることが好ましい。

【0017】また、非水電解液も、有機溶剤に電解質を溶解したものであれば、従来から知られたものがいずれ

も使用できる。したがって、有機溶剤としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等のエステル類や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ピラン及びその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類や、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン類や、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、これら単独もしくは2種類以上混合して使用される。電解質としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、塩化アルミン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が使用できる。

【0018】

【作用】従来より正極活物質として使用されている LiMn_2O_4 を正極活物質として使用すると、充放電サイクルの繰り返しによって、放電容量が徐々に低下する。これは、 LiMn_2O_4 が Li イオンの挿入脱離の繰り返しによって、結晶構造が非可逆的に変化するためである。これに対し、所定の組成比を有するとともに所定の熱処理温度で合成された $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ あるいは $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、 Li の挿入脱離による結晶構造変化が可逆性に富んでいる。したがって、正極活物質として上記 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用すると、充放電サイクルの繰り返しによる放電容量の低下が少なく、良好なサイクル特性が達成される。しかも、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ あるいは $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質とした場合、初期放電容量が LiMn_2O_4 を使用した場合と同程度であり、良好なサイクル特性とともに高放電容量が確保される。

【0019】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0020】実施例1

本実施例は、正極活物質として $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した例である。 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 Cr_2O_3 粉末（市販試薬）を1:1.8:0.2なるモル比で秤取り、よく混合した後、空气中、750℃、10時間加熱して組成が $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ と計算されるリチウム複合酸化物を得た。この正極活物質となる $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を、導電材となるグラファイトおよび結着材となるポリテトラフルオロエチレンと85:10:5なる割合で混合し、この混合物65mgをニッケル網集電体とともに直径15.5mmの円形となるようにコンプレッション成形して試料電極とした。そして、この試料電極と、ポリカーボネート:ジメトキシエタンが1:1なる割合で混合されてなる非水溶媒に LiPF_6 を1mol/lなる割合で含有させた電解液、セパレーターとなるポリプロピレン多孔膜、対極となるリ

チウム金属を用いてコインセルを作製した。

【0021】このようにして作製されたコインセルに対し、1mA定電流で4.3Vまで充電し、3Vまで放電させるといった充放電サイクルを繰り返し行い、充放電サイクル特性を調べた。サイクル数と放電電気量の関係を図1に示す。

【0022】実施例2

本実施例は、正極活物質として $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した例である。 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 粉末（市販試薬）を1:1.8:0.2なるモル比で秤取って混合し、空气中、750℃、10時間加熱して、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を得た。この $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質として用いる以外は実施例1と同様にしてコインセルを作製し、同様な条件にて充放電サイクル特性を調べた。その結果を図1に併せて示す。

【0023】比較例1

比較として、正極活物質として LiMn_2O_4 を使用した例である。 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 粉末（市販試薬）を1:2のモル比で秤取ってよく混合し、空气中、850℃、10時間加熱して LiMn_2O_4 を得た。この LiMn_2O_4 を用いる以外は実施例1と同様にしてコインセルを作製し、同様な条件にて充放電サイクル特性を調べた。その結果を図1に併せて示す。

【0024】図1を見てわかるように、 LiMn_2O_4 を正極活物質として使用した場合には、充放電サイクルの繰り返しに伴って放電電気量が急激に低下する。これに対して、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ あるいは $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質として使用する場合には、充放電サイクルの繰り返しに伴う放電電気量の低下は僅かであり、良好な充放電サイクル特性を示す。また、初期放電容量も LiMn_2O_4 を使用した場合に比べて極僅かに低くだけであり、高い値を示す。

【0025】比較例2

比較として、 Ti 、 Co 、 Ni 、 Cu のいずれかを固溶させたりリチウム複合酸化物を正極活物質として使用した例である。 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 のモル比1:1.8混合物を4種類用意し、この混合物に TiO_2 、 Co_2O_3 、 NiO 、 CuO を各々0.2のモル比で混合して800℃、10時間加熱し、各種リチウム複合酸化物を得た。そして、この各種リチウム複合酸化物を正極活物質として用いる以外は実施例1同様にしてコインセルを作製し、同様な条件にて充放電サイクル特性を調べた。その結果を図2に示す。

【0026】図2から、 Co 、 Ti 、 Ni 、 Cu のいずれかを固溶させたりリチウム複合酸化物を使用した場合、サイクルに伴う放電電気量劣化は少ないものの、初期放電容量が $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ あるいは $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質として使用する場合に比べて劣

放電容量、充放電サイクル特性のいずれにおいても優れる電池を得るには、リチウム複合酸化物に固溶させる元素としては、FeあるいはCrが好適であることがわかった。

[0027] $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の組成比の検討

実施例1および実施例2における原料粉末のモル比を変えて混合物を調整し、この混合物に対して、実施例1と同様の条件にて熱処理を行い、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の式において $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ に相当する各々4種類のリチウム複合酸化物を得た。そして、このリチウム複合酸化物を使用して、各種コインセルを作製し、上述と同様にして充放電特性を調べた。 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用したコインセルの充放電特性を図3に、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用したコインセルの充放電サイクル特性を図4にそれぞれ示す。

[0028] 図3および図4を見ると、Crの組成比が0.1~0.4である $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用したコインセルおよびFeの組成比が0.1~0.4である $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、いずれも充放電特性、初期放電容量に優れるが、特に、Cr、Feの組成比が0.2である場合に良好な特性が発揮されることがわかった。

[0029] 熱処理温度の検討

まず、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を合成する際の熱処理温度の検討を行った。原料粉末の混合物を熱処理する際の加熱温度を600℃、650℃、700℃、800℃、850℃に設定した以外は実施例1同様にして $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を得た。そして、このようにして得られた $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を正極活物質としてコインセルを作製し、上述と同様にして充放電サイクル特性を調べた。その結果を図5に示す。

[0030] 図5からわかるように、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質とする電池においては、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を合成する際の熱処理温度が、700℃~800℃では大差はないが、その温度範囲をはずれると特性が落ちる。したがって、このことから $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を合成する際の熱処理温度は、実用的には650~850℃が適当であることがわかった。

[0031] 次に、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を合成する際の熱処理温度について検討を行った。原料粉末の混合物を熱処理する際の加熱温度を600℃、650℃、700℃、800℃、850℃に設定した以外は実施例2同様にして $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を得た。そして、このようにして得られた $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を正極活物質としてコインセルを作製し、上述と同様にして充放電特性を調べた。その結果を図6に示す。

[0032] 図6から、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質とする電池においては、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

を合成する際の熱処理温度が650~750℃の場合に、最も優れた特性を示し、実用的な熱処理温度としては、650~800℃が適当であることがわかった。

[0033] なお、比較として LiMn_2O_4 を正極活物質とする電池についても、 LiMn_2O_4 を合成する際の熱処理温度を750℃、800℃、900℃と変えてコインセルを作製し、それぞれについて充放電サイクル特性を調べた。その結果を図7に示す。

[0034] 図7からわかるように、 LiMn_2O_4 を正極とする電池においては、いずれの熱処理温度で合成された LiMn_2O_4 を使用した場合でも、十分な充放電サイクル特性が得られないが、この中では850℃で熱処理して合成された LiMn_2O_4 を使用したときに最も良好な特性が得られる。このため、 LiMn_2O_4 を合成する際には、この最適熱処理温度である850℃を目標として熱処理を行うこととなる。しかし、この最適熱処理温度は処理温度としては高く、しかも範囲が狭いため、温度調節が困難であり、 LiMn_2O_4 を使用する電池においては、この理由から特性が変動し易いといった問題が生じていた。このような点において、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を見ると、合成の際の最適熱処理温度が LiMn_2O_4 に比べて低く、範囲も広い。したがって、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用すれば、上述の不都合も解消され、製造管理の点でも有利となることがわかった。

[0035]

【発明の効果】 上述の説明からも明らかなように、本発明では、リチウム複合酸化物を正極活物質として使用する非水電解液二次電池において、リチウム複合酸化物として、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用するとともに、使用する $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の組成比、熱処理温度を規制しているので、サイクル特性、放電容量いずれにおいても優れる非水電解液二次電池を得ることができる。また、炭素質材料を負極とすることにより、さらにサイクル特性が向上し、高性能な非水電解液二次電池を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】 正極活物質として $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 LiMn_2O_4 を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

【図2】 正極活物質としてCo、Ti、Ni、Cuをそれぞれ固溶させたリチウム複合酸化物を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

【図3】 正極活物質として組成比の異なる $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

50 【図4】 正極活物質として組成比の異なる $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

(6)

9

$\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

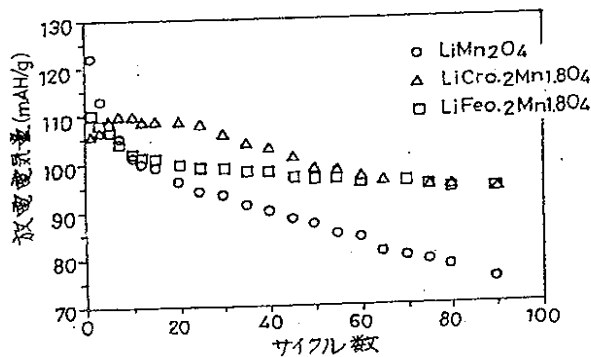
【図5】正極活物質として合成の際の熱処理温度の異なる $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

【図6】正極活物質として合成の際の熱処理温度の異なる

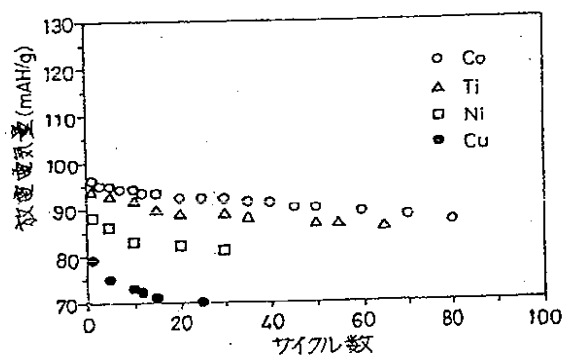
$\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

【図7】正極活物質として合成の際の熱処理温度の異なる LiMn_2O_4 を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

【図1】



【図2】

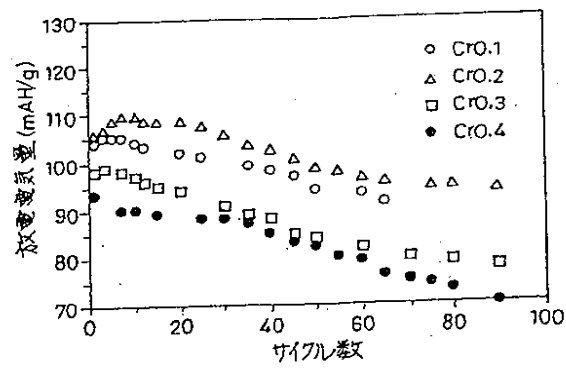


(7)

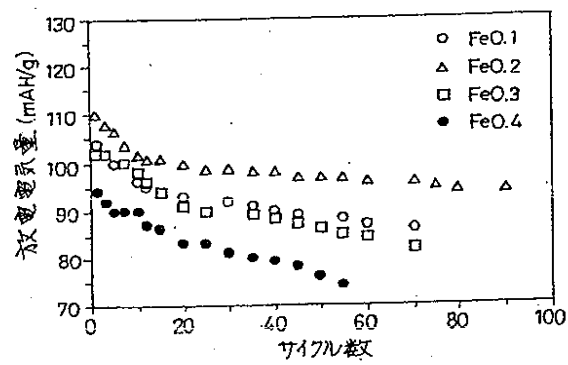
1.1

12

【図3】



【図4】

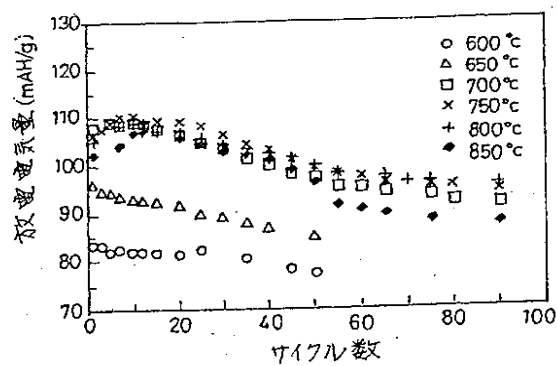


(8)

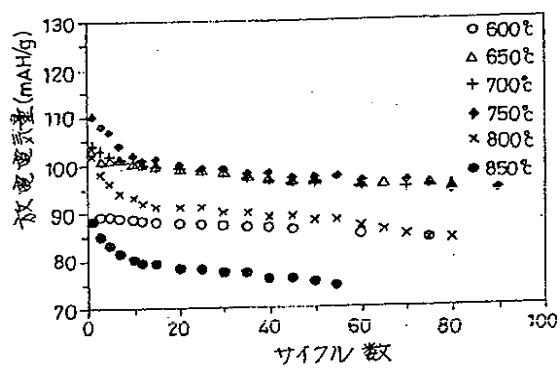
13

14

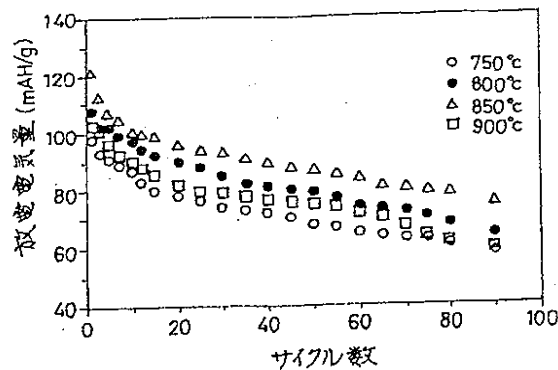
【図5】



【図6】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成4年5月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】ところで、上述のような非水電解液二次電池において、正極活物質となるリチウム複合酸化物としては、従来より、 LiMn_2O_4 が使用が提案されている。 LiMn_2O_4 はリチウムを引き抜くことにより対Li約4Vの高電位を示し、リチウム二次電池の正極として用いた場合に高いエネルギー密度が期待できる。

(ジャーナルオブエレクトロケミカルソサイエティー、137、769(1990))。しかもこの電位域で使用する場合には、電池は充電から開始されるため、たと

えば炭素質材料のようにリチウムを吸蔵、脱離する物質を対極に用いた場合には、電池作成前に負極にリチウムを添加するという処理を行わなくとも電池として機能するシステムを作ることができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。なお、実施例では負極に過剰量のLi金属を用いた場合に限っているが、実用的には、これら正極活物質と炭素質材料の負極を組み合わせ用いることが好適である。